

⑯日本国特許庁

⑮特許出願公開

公開特許公報

昭52-102388

⑯Int. Cl.²
B 32 B 25/00
C 09 J 5/00

識別記号

⑯日本分類
25(9) B 4
24(6) A 03

庁内整理番号
7166-37
7102-48

⑯公開 昭和52年(1977)8月27日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑯プラスメツキスチールワイヤーとゴムとの接着方法

⑯発明者 溝口徹也
藤沢市藤沢善行団地7-4-40
同 平川弘
伊勢原市沼目880-12
⑯出願人 横浜ゴム株式会社
東京都港区新橋5丁目36番11号
⑯代理人 弁理士 伊東辰雄 外1名

⑯特願 昭51-18522
⑯出願 昭51(1976)2月24日
⑯発明者 宇田川好隆
町田市鶴間203-14

明細書

1. 発明の名称

プラスメツキ・スチールワイヤーとゴムとの接着方法

2. 特許請求の範囲

(1) シアン浴法によりプラスメツキしたスチールワイヤーを下記の式

$$(160 - 40 \log t) \leq T \leq (650 - 160 \log t)$$

[上式中、Tは加熱温度(°C)、tは熱処理時間(分)である]で示される範囲の温度および時間で熱処理し、次いで未加硫ゴムと接触せしめ、加硫によつて一体化することを特徴とする、スチールワイヤーとゴムとの接着方法。

(2) 前記プラスメツキが銅85~60重量%および亜鉛15~40重量%からなる、前記第(1)項記載の方法。

(3) シアン浴法によりプラスメツキしたスチールワイヤーを下記の式

$$(160 - 40 \log t) \leq T \leq (650 - 160 \log t)$$

[上式中、Tは加熱温度(°C)、tは熱処理時間(分)である]で示される範囲の温度および時間で熱処理し、伸線加工し、次いで未加硫ゴムと接触せしめ、加硫によつて一体化することを特徴とする、スチールワイヤーとゴムとの接着方法。

(4) 前記プラスメツキが銅85~60重量%および亜鉛15~40重量%からなる前記第(3)項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、プラスメツキ・スチールワイヤーとゴムとの接着方法に関するものである。更に詳しくは、シアン浴法によりプラスメツキしたスチールワイヤーを特定の条件で熱処理することを特徴とする。

1) 製造工程における湿度による未加硫ゴム中の水分の変動の影響を受けず、接着性のバラツキの少い、2) 幅広い加硫条件において初期接着性の良い、3) 加硫後、貯蔵中または使用中に水分によつて接着性の低下しない新規なプラスメツキ・スチールワイヤーとゴムとの接着方法に関するものである。

する。

近年プラスメツキ・スチールコードを使用したスチールタイヤの出現により、スチールワイヤーとゴムとの接着が非常に重要なこととなり、この両者の複合において特に重要なことは応力集中に耐え得る十分な接着力を得ることである。

従来スチールワイヤーとゴムとを接着させるにはいろいろの方法が知られている。なかでもスチールワイヤーに未加硫ゴムを接触せしめて加硫により複合化する接着方法が良く利用されている。これらの例としては(i)ゴム中に一般の未加硫ゴムより、多量に硫黄を混入し、その硫黄とプラスメツキ中の銅と化学反応を起すもの（日本ゴム協会誌 第45巻第10号 920頁～931頁（1972）に詳細が記されている）や未加硫ゴム中にナフテン酸コバルトまたはレゾルシンとヘキサメチレンテトラミン等の特定の接着性薬品を混入する方法などがある。また特に高度の接着を得るために、これらを組合せて利用する場合もある。

このように工業的に有効なスチールワイヤーとゴムとの接着においても、加硫によつてその接着の機能を発揮せしめるには、困難な問題がある。

第1の問題としては品質管理上の問題である。それは工程上のわずかな変動により時には急激な接着力の低下が起ることである。この問題は特に夏の湿度の高い時期に起り易く、その結果スチールタイヤの走行品質が著しく低下する場合もある。この原因について研究を重ねた結果、製造工程における湿度による未加硫ゴム中の水分に起因していることが明らかになつた。すなわち、スチールワイヤーに未加硫ゴムを接触せしめこれを加硫する時に、両者の界面に水分が存在すると加硫の初期にスチールワイヤーと未加硫ゴムとが多量に反応を起し、その結果としてゴムの加硫反応が完了し、複合化された時には著しく界面における結合が弱まり、使用時の応力により容易に破壊を生ずる結果になる。スチールコードと未加硫ゴム間の水分の存在は未

加硫ゴム中の水分によるもので、製造工程中に大気中から未加硫ゴム中に含まれてくるのがほとんどである。ゴムの混合工程—カレシダー工程—成型工程—加硫工程に到るまでの全製造工程、特に一の工程から次の工程に進む途中で水分が貯蔵されること等を考慮に入れて必要な全ての工程を除湿空調するには、多額な設備投資と面倒でしかも困難な管理とが必要であり、工業的にこれを調湿するのには不可能に近い。

第2の問題点として加硫後のゴム製品、特にスチールタイヤは、一般に需要家に使用される前に多湿雰囲気中に時として長期間貯蔵されることもある。ことに夏期高温多湿地域で放置されたり、自動車に接着され表面トレッドゴムにキズが生じこれに水分が浸入するなどから接着結合が弱まり、さらには剥がれが発生し、スチールタイヤの品質が低下する場合もある。

勿論第1、第2の水分に関する問題点が解決されると同時に、初期における接着が広い加硫温度、加硫時間の範囲で充分に強固であるこ

とが望まれる。

これらの接着の安定性を得るには前にも述べたゴムの接着に関する薬品を開発して水分および湿度に対して安定にし、しかも工業的にゴム製品を製造する方法もあるが、工業的にしかもゴム製品に要求される加硫ゴムとしての特性を満足しつつ、これらの問題を解決するのは困難な点も多く、現在すべての観点からは十分に満足する状態には到っていない。またスチールワイヤーの側からも安定化する方法がある。

本発明の内容に入る前にスチールワイヤーのプラスメツキ方法について簡単に説明する。プラスメツキ法については日本機械学会誌 第78巻、第685号、962頁～965頁（1975）に一部述べられている。この文献によると熱処理等を終了したスチールワイヤーを酸洗いした後、メツキが行なわれる。プラスメツキ方法には、シアン化浴を用いる方法(i)と無シアン・メツキとして酸性浴を用いる方法(ii)がある。(ii)の酸性浴を用いる方法では同時に酸浴では

なく、第1の槽で銅を電着させ、第2の槽で亜鉛を、その上に電着させ、その後このワイヤーを適当な温度に加熱して銅と亜鉛を拡散合金させプラスメッキを得る。一方(ii)のシアン化浴を用いる方法は同時電着であり、直接プラスをワイヤーにメッキさせる方法で比較的均一な合金が生成しているが、加熱処理を行なわない。いずれの場合もゴムとスチールワイヤーとの接着はプラス成分によつて影響されると言われ、メッキ作業は注意深く制御され製造されていると言われている。

以上総括するとスチールワイヤーと加硫ゴムとの複合体からなる有効なゴム製品を、すべての観点から安定した品質で市場に供給し、需要家の満足を得ることは、非常に困難ではあるが、解決しなければならない重要な問題である。

本発明の目的は、プラスメッキワイヤー(プラスメッキ・スチールコードも含め以後スチールワイヤーと略す場合もある)とゴム間の接着を製造工程中、加硫後ゴム製品を貯蔵する期間、

および使用中に常に接着を高度な水準に維持する新規な接着方法を得ることであり、また製造工程から使用寿命に到るまで常に安定した接着水準を保持し続けるスチールワイヤーと加硫ゴムからなる複合体を得ることである。

本発明者等は、プラスメッキワイヤーに対して未加硫ゴムを接触せしめ、加硫する接着方法における水分の影響、および加硫接着後の水分の影響をスチールワイヤー側より詳細に研究を積み重ねた結果、シアン浴を用いるメッキ方法

(前述の(ii)の方法)より得たスチールワイヤーを下記の条件で加熱処理することにより、未加硫ゴムを接触する際の水分の影響、加硫接着後の水分の影響、さらには広い範囲の加硫条件の影響に到るまで、ゴム製品が製造され、使用寿命に到るまでの環境に類似した試験条件のもとで十分に改良されたスチール・ワイヤーが得られた。

加熱処理条件

湿度条件 20~80%相対湿度の大気中

熱処理温度 (°C)

160-40 log t $\leq T \leq 650-160 \log t$ で示される範囲の温度

[但し、t (分) は熱処理時間]

本発明に使用されるプラスメッキをしたスチールワイヤー又はスチールコードはそれらを用いたゴム製品の荷物の動的用途に対してすぐれた接着性およびすぐれた水分に対する種々の接着安定性を有するがために、好んで用いられる。この場合のプラスメッキ層の厚さは0.1 μ 以上で特に好ましくは0.2 μ 以上である。プラスメッキの組成は銅が85~60重量%、亜鉛15~40重量%である。銅が85重量%以下、亜鉛が15重量%以上であると、亜鉛が反応抑制作用を行い硫黄と銅との反応が適当な量となり、また銅60重量%以上、亜鉛40重量%以下であると、 β 相の合金構造が少くプラスメッキの性能が良好であり、スチールワイヤーを加工するのが容易である。

本発明に使用されるスチールワイヤーの形状

は複合材料の使用目的により適宜選択することが可能であるが、一般には単線および撚線などがよく用いられる。また特にスチールタイヤには、タイヤ用補強材料としてトラック用にも乗用車用にも広く撚線コードが用いられている。

次に熱処理の条件について説明すると、シアン浴法によりプラスメッキされたスチールワイヤーを熱処理する場合、例えば150°C、1分以下程度の条件で該ワイヤーを熱処理した場合は、プラスメッキの表面が熱処理を施さなかつたスチールワイヤーのプラスメッキ表面とあまり変化せず、活性のままであるので、本発明の目的とするゴムに対する接着性は改良されない。更に処理温度を高くし、処理時間を長くするごとに処理条件を変えていくと、まず未処理コードのメッキ表面と比較して表面の亜鉛濃度が徐々に増加し、次にメッキ表面に水酸化第二銅 ($Cu(OH)_2$) → 酸化第一銅 (Cu_2O) → 酸化第二銅 (CuO) の順に銅酸化物が析出する。本発明の目的とするゴムに対する接着性を得るに

は、未処理コードのメツキ表面と比較して亜鉛濃度が大となる程度から水酸化第二銅がメツキ表面に析出する程度に熱処理するのが望ましく、酸化第一銅が析出するまで熱処理してしまうと、接着性が改良されない。従つて具体的には実施例にも記載のごとく 150°C では 10 分以上、 300°C では 1 分以上、 450°C では 5 分以下、 600°C では 2 分以下、 750°C では 20 秒以下で熱処理することが望ましい。しかし熱処理時間があまり長いと経済的及び作業上不利である。

本発明者等は、種々の実験およびそのデータにより熱処理の条件について検討した結果下記の式

$$160 - 40 \log t \leq T \leq 650 - 160 \log t$$

但し、 T : 加熱温度 ($^{\circ}\text{C}$)

t : 热処理時間 (分)

を満足する温度および時間でプラスメツキ・スチールワイヤーを熱処理することにより、ゴムとの接着性が向上することを見出した。次い

てに接着を保持する。したがつてゴム製品が使われまたは貯蔵される場所について特別な配慮をする必要が少なくなつてゐる。すなわち長期間ゴム製品が放置されても充分な接着が保障されるわけである。

また更に本発明の熱処理により適当な条件を選択する場合には、水分の存在が少い通常の条件での各種幅広い加硫条件の下でシアン浴を用いる方法 (1) と無シアン メツキとして酸性浴を用いる方法 (前述の 1) のいずれよりも良好な接着状態が得られる。

以上、本発明の効果を説明したが、これらの効果から本発明の方法は、従来のスチールワイヤーでは得られないワイヤーとゴムとの接着のすぐれた、常に高い接着レベルを保持し、しかも安価なかつ有用な方法と言える。

本発明の応用面はスチールタイヤにかぎらずスチールコンベヤー、ベルト、ホースなどにもわたり、部分的に過加硫を生じやすいゴム製品の加硫に対して、工業的に非常に有利な方法と

で、かく熱処理されたプラスメツキ・スチールワイヤーを伸線加工することにより、さらに接着性が向上することをも見出した。

本発明は前述の如く熱処理されたスチールワイヤーから構成されており、この熱処理により得られたスチールワイヤーと未加硫ゴムとを接触せしめて、加硫により複合化することにより、水分の影響力の大きい加硫の初期の段階での接着低下を保護し、水分による影響を受けず、かつ強力なスチールワイヤーとゴムとの接着をさせることができる。また、本発明での熱処理されたスチールワイヤーを用いると、ゴム製品の製造工程を変更することが不要であり、また水分に対して考慮に入れた特別の接着性配合处方を必要としない。成形工程においても本発明によるスチールワイヤーと未加硫ゴムとを接せしても特別の配慮を必要としない。

また更に本発明の熱処理したスチールワイヤーを用いると従来の未処理のものに比較して加硫後のゴム製品の耐湿接着性が改善され、高水

と言える。

実施例 1

スチールワイヤーとしては、東京製鋼製タイヤ用スチールコード [構造: (3+6)、 $7/3$ プラスメツキ、メツキ厚 0.2μ] を使用した。このコードをシリカゲル中に通過させて乾燥した空気 (20°C で相対湿度は 20 % であつた。) を加熱炉に送りながら種々の温度と時間で熱処理した。これらの熱処理条件は後にかかげる表 2 に併記した。

使用した未加硫ゴムは表 1 の配合处方である。その配合处方に従つて通常の方法によりロールで混練後、約 3.5 mm のシートを作成して乾燥未加硫ゴムとした。そのシートを 30°C の飽和水蒸気中で 6 日間放置して含水未加硫ゴムを作成した。かくして得られたシートの重湿水分率は電解水分法 (モデル・ダブリュ・エレクトロリティック・モイスチュア・アナライザ・タイプ・エルピーウィ Model W Electrolytic Moisture Analyzer Type LBY

(マニファクチャーズ エンジニアリング
アンド イクイップメント コーポ.
Manufactures Engineering and Equipment
Corp. 製) により求めたが、1.2% であつた。また、これと比較するために含水率 0.4% の含水未加硫ゴムを作成した。これらをスチールコードに貼り合すべき未加硫ゴムとした。

スチールコードを 1.2.5 mm 間隔に平行に 1 本配列 (未加硫ゴムとスチールコードとの接する長さ 2.5 mm) し、相互位置が動かないよう固定したモールド中に、上下に未加硫ゴムを挿入し、加硫により一体化した。加硫は 160 °C で 20 分間行なつた。接着力 (kg/inch) およびワイヤーへのゴム被覆率 (%) は ASTM 規格の引抜試験法 (ASTM D-2229) により評価した。接着力はロードセルタイプ引張試験機で 3 回測定してその平均値をもついた。その結果を表 2 に示したが、処理コードと未処理コードの接着レベルは水分が 0.4%

加熱したコード等である) の表面は黄色ないし黄金色を呈する。このコードと含水未加硫ゴムとの加硫では、コードの界面は加硫により変化しないが、未処理コードをもちいたときには、青色ないし鉄灰色を呈する。また、電子線回析の分析結果によれば、この熱処理コードのプラスメツキ表面の亜鉛濃度は未処理コードに比べて高い値を示しており、しかも結晶粒が大きい。

表 1

	重量部
天然ゴム	100.0
HAFカーボンプラック	40.0
亜鉛華	8.0
ステアリン酸	1.0
ポリ2,2,4-トリメチル-1,2-デハイドロキノリン (RD)	2.0
ハイシリル	15.0
レゾルシン	2.5
ヘキサメチレンテトラミン	1.5
アロマチックオイル	4.0
NOBS	0.6
硫黄	5.0

特開昭52-102388 (5) ではほとんど変わらないが水分が 1.2% になると著しく改善されることを明らかに示している。未処理コードに比較して接着力を増加する熱処理条件は、加熱温度を T (°C) 、熱処理時間を t (分) とすると、

$T = 160 - 40 \log t$ と $T = 650 - 160 \log t$ の曲線に囲まれる温度と時間の範囲になる。

無シアン浴中で作成されたスチールコード (川崎鋼線製で東京製鋼製と同じ (3+6) のコードで、しかも螢光 X 線により測定した鋼成分およびメツキ厚は同じであつた) の接着力は水分が 0.4% では 100 kg/inch であり、水分が 1.2% では 80 kg/inch であつた。従つて、表 2 からわかるように最適な条件を選択すれば、シアン浴法プラスメツキコードを熱処理することにより無シアン浴法プラスメツキコードより高い接着レベルを得ることができる。

前述の範囲で熱処理したコード (例えば、300 °C, 450 °C あるいは 600 °C で 1 分

表 2

熱処理条件	1		2	
	未加硫ゴム中の水分率			
	0.4%	1.2%		
温度 (°C)	時間 (分)	接着力 (kg/inch)	ゴム被覆率 (%)	接着力 (kg/inch)
未処理		94	(40)	76 (40)
	1	89	(40)	70 (40)
	10	109	(60)	81 (50)
150	100	95	(90)	95 (100)
	1	88	(70)	103 (90)
	10	72	(80)	79 (80)
300	100	66	(70)	89 (80)
	0.2	90	(90)	85 (90)
	1	93	(85)	105 (95)
450	10	12	(0)	18 (0)
	100	12	(0)	14 (0)
	0.2	80	(90)	86 (100)
600	1	57	(40)	89 (85)
	10	14	(0)	12 (0)
	0.2	64	(50)	89 (90)
750				

実施例 2

実施例 1 での未処理コードを実施例 1 の方法により、300°Cで30分間熱処理した。このコードと未処理コードとをそれぞれ、実施例 1 の含水未加硫ゴムに接触させ実施例 1 の方法に準じて加硫をおこない、試験片を作成した。この試験片を70°Cで相対湿度95%の界隈気中に放置して後、接着力を測定した。その結果を表 3 に示す。

表 3 の結果は未処理コードに比べて熱処理コードの接着力およびコードへのゴム被覆率は改善されており、しかも接着レベルを高水準に保つ。したがつて、熱処理コードを含む実際のゴム製品が高湿度下で使用される場合に有用である。

表 3

放置日数(日)	1		2	
	未処理コード	処理コード	未処理コード	処理コード
0	72 (35)	90 (70)		
2	63 (35)	83 (70)		
6	31 (10)	67 (45)		
10	21 (5)	56 (40)		

実施例 3

実施例 2 の熱処理コードと未処理コードを実施例 1 の含水未加硫ゴムに接触させ100°Cで20秒ほどプレスして一体化した。このようにして得られた試験片の形状は、実施例 1 の試験片とは厚さが3.5mmであることが異なる。この試験片と実施例 1 の含水未加硫ゴムの3.5mmシートとを30°Cで相対湿度9.0%の界隈気中に放置した。このシートを試験片の上下に置いて実施例 1 の方法に準じて加硫をおこない接合試験片を作成して、接着力およびコードへのゴム被覆率を測定した。その結果を表 4 に示した。

表 4 の結果は、未処理コードの接着力とゴム被覆率が著しく低下しているのに比較して熱処理コードは経時変化をしてからず、未加硫ゴム中の水分に対して安定であることを示す。実際の製造工程における吸湿のもつとも頻繁に起ると考えられる条件下においても熱処理コードを使用することは有用である。

表 4

放置日数(日)	1		2	
	未処理コード	処理コード	未処理コード	処理コード
0	72 (35)	90 (70)		
2	69 (30)	78 (60)		
6	59 (20)	94 (80)		
10	50 (10)	105 (95)		
14				

実施例 4

実施例 1 の含水未加硫ゴムを用い加硫時間を変更して、接着力を測定した結果を表 5 に示す。

表 5 の結果は未処理コードでは過加硫によって接着力の低下が起るが(この場合、20分程度が通常行われる加硫条件である)、高圧で短時間加熱処理したコードでは高い接着レベルが保たれていることを示す。厚物のタイヤ等を加硫すると一部過加硫になるところがでてくるが、熱処理はこれらに対しても有

効であることを示している。

表 5

熱処理条件	1		2	
	加硫温度160°C	時間(分)	加硫温度160°C	時間(分)
未処理	76 (40)		71 (20)	
150	1	70 (40)	65 (30)	
300	1	103 (90)	82 (90)	
450	1	105 (95)	75 (70)	
600	1	89 (85)	70 (80)	
750	0.2	89 (90)	84 (90)	

実施例 5

実施例 2 で作成したコード(未処理および熱処理)を70°Cで相対湿度95%の空気中に放置後(放置日数は表 6 に併記した)、実施例 1 での乾燥未加硫ゴムを上記の空気中に10日放置して作成した未加硫ゴムに接触させて加硫した。接着力およびタイヤへのゴム被覆率を測定してその結果を表 6 に示した。

表 6 の結果は、熱処理コードの接着レベルが未処理コードに比較して高い水準を保持することを示している。このことは、実際の製造工程においてコードが使われ、または貯蔵される場所について特別な配慮をする必要が少ないので有用である。

表 6

放置日数(日)	6	
	未処理コード	処理コード
0	66 (30)	82 (80)
2	64 (20)	85 (85)
8	40 (10)	85 (80)

実施例 6

20°Cで相対湿度20%と80%の空気をそれぞれ加熱炉におくりながら実施例1の未処理コードを150°Cで熱処理(熱処理時間は表7に併記した)。このコードと実施例1での乾燥未加硫ゴムを30°Cで相対湿度90%の空気中に2日間放置したゴムとを接触させ

コバルトを配合した接着性ゴムに対しても有用であることを示している。

表 8

	重 質 部
天然ゴム	100
HAFカーボンプラック	40
亜鉛華	8
ステアリン酸	1
N-シクロヘキシルベンゾチアゾールスルフェンアミド	0.5
フェニル-β-ナフチルアミン	1
アルキルエノール樹脂	5
ナフテン酸コバルト	3
油	4
NOBS	0.6
硫黄	5

特開昭52-102388(7)

て加硫した。接着力とワイヤーへのゴム被覆率の測定結果を表7に示す。

表7の結果は相対湿度が20%から80%の範囲内では熱処理により接着力が増大することを示す。

表 7

熱処理時間(分) (150°C)	7	
	1 20%	2 80%
0	93 (45)	
5	98 (60)	105 (55)
10	96 (75)	102 (65)
30	102 (75)	95 (80)

実施例 7

表1の配合処方を変更し、実施例1の方法に準じて表8の配合処方により作成した含水未加硫ゴムと実施例2でのコード(未処理と処理)の接着力を比較した。その結果を表9に示す。

表9の結果は、熱処理コードがナフテン酸

表 9

	1	2	3
	未処理	150°Cで 30分間熱処理	300°Cで 1分間熱処理
接着力と ゴム被覆率	94 (90)	117 (95)	121 (100)

実施例 8

実施例1の方法に準じ300°Cで1分間および30分間熱処理した各種のコード(コードの構造は表10に併記した)を実施例1の含水未加硫ゴムと接触させて加硫した。接着力およびコードへのゴムの被覆率を表10に示した。

表10の結果から、種々のプラスチックコードにおいても適当な熱処理によつて、高い接着力も得ることが可能であることは明らかである。

特開昭52-102388 (8)

また熱処理ワイヤーを伸線加工しても熱処理の効果は顕著に表われていることを示す。

表 10

300°Cでの 熱処理時間(分)	1		2
	プラスメツキスチールコードの構造		
	(1×5), 68%Cu メジキ厚 0.2μ	(3+6), 65%Cu メジキ厚 0.2μ	
0	39 (20)	65 (30)	
1	59 (60)	78 (60)	
30	49 (50)	80 (55)	

実施例 9

実施例1の方法により300°Cで熱処理時間を変えた一連の熱処理ワイヤー(直径1.6mm)を伸線速度10mm/secで伸線加工(直径1.35mm)した。これらのワイヤー(未伸線加工ワイヤーと伸線加工を施したもの)と実施例1の含水未加硫ゴムを接触させて加硫した。それぞれの熱処理時間、接着力を表11に示した。

表11の結果は、未伸線加工ワイヤーにおいても熱処理すると接着力は増加すること、

表 11

300°Cでの 熱処理時間(分)	1		2
	原線	伸線加工を施したもの	
0	118 (40)	154 (100)	
1	105 (50)	170 (100)	
20	129 (7.5)	173 (80)	
60	119 (60)	111 (60)	
90	117 (65)	120 (90)	

特許出願人 横浜ゴム株式会社

代理人 弁理士 伊東辰雄
山下権平